

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/24

H01M 4/38



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02117955.7

[43] 公开日 2003 年 1 月 15 日

[11] 公开号 CN 1391296A

[22] 申请日 2002.5.27 [21] 申请号 02117955.7

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 赵敏寿 张新波

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法。以市售 99.9% (质量) 的 La 或富 La 混合稀土金属,真空冶炼去除间隙杂质后,与市售 Mg, Ni, Al, Zn, Co 和 Mo 为原料, Mg 是以含质量 30% Mg 的 Mg-La 中间合金的形式加入按  $La_{1-k}M_{gk}Ni_{3-x-y-z-j}Al_xMn_yZn_zCo_jMo$  (300 - 1000ppm) 化学式配比金属,制备成 AB<sub>3</sub> 型非化学计量比稀土合金,其中,  $x=0.1 \sim 0.3$ ,  $y=0.1 \sim 0.15$ ,  $z=0.05 \sim 0.08$ ,  $j=0.1 \sim 0.2$ 。经熔炼,冷却、破碎后,研磨成 250 目以下合金粉,作为镍-氢电池负极活性物质。该合金在室温下 60mA/g 电流放电,电化学容量 300mAh/g;在 3,000mA/g 以上电流放电时,具有很高的容量的特点,即使在 4,200mA/g 的高电流放电时,电化学容量仍达到 161mAh/g。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法,其特征在于以纯度为 99.9%的 La 或富 La 混合稀土, Mg, Ni, Al, Zn, Co, 和 Mo 为原料, 稀土总量大于 99%;按如下化学式:  $La_{1-k}Mg_kNi_{3-x-y-z-j}Al_xMn_yZn_zCo_j$  并含 Mo300-1000ppm 配比金属, 制备成  $AB_3$  型非化学计量比稀土合金;其中  $k=0.05\sim 0.3$ ,  $x=0.1\sim 0.3$ ,  $y=0.1\sim 0.15$ ,  $z=0.05\sim 0.08$ ,  $j=0.1\sim 0.2$ ;当真空电弧炉内真空度达到  $3\sim 0.5\times 10^{-3}Pa$  后, 充入经脱水处理的氩气至 0.03-1MPa, 用电弧熔炼并翻转,合金冷却、破碎、研磨制成合金粉, 或合金在  $550^{\circ}C\sim 800^{\circ}C$ 、氩气氛下热处理 5-10 小时后, 破碎、研磨制成合金粉, 取 250 目以下的合金粉为负极活性物质。

2. 如权利要求 1 所述的镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法,其特征在于 Mg 是以含 30%Mg 的 Mg-La 中间合金, 或 Mg-富 La 混合稀土中间合金的形式加入。

3. 如权利要求 1 所述的镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法,其特征在于富 La 混合稀土中各稀土元素的配分为: La = 75-77%, Ce = 5-6%, Pr = 15-16%。

## 镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法

技术领域：本发明属于镍-金属氢化物电池高功率负极合金材料的制备方法。

背景技术：镍-金属氢化物电池被公认为是高比能量、高比功率的绿色电池。用  $AB_5$  型稀土合金作为负极材料的镍-氢电池，已广泛应用于移动电话、手提电脑、摄影等的电源，亦进行了作为混合电动车和电动车电源的试验。未来，镍-金属氢化物电池发展的主要方向是动力电池，应用的主要领域是作为交通工具如混合电动车、电动车和助动车及电动工具的电源；在某些领域如航空，通讯及其备用电源，部分取代镍-镉电池亦是重要的应用方面。这就要求镍-金属氢化物电池既要大容量如 30-100Ah，又要高功率，可在 15-20C 以上电流放电。目前， $AB_5$  型稀土合金作为负极材料的镍-金属氢化物电池，放电电流在 5-10C 范围，还不能满足高功率使用的要求。

CN1,285,621A 报道了添加硼，可以提高  $AB_5$  型稀土系贮氢合金大电流放电性能，在 3000mA/g 电流放电，放电截止电压为相对于 Hg/HgO 参比电极 0.3V 时，最大放电容量 196mAh/g。美国专利 5,851,698 报道了 Ti-V-Zr-Ni 合金做负极的高功率电极和低电阻电极连接的镍-金属氢化物电池。高功率镍-金属氢化物电池的关键技术是负极材料，当然高容量的正极、薄而保电解质溶液能力强的隔膜，电池的内阻小等都是必须的。充/放电过程中，负极材料和电解质界面进行的电化学反应动力学性能要好，反应速度快，活化过电位低，是对镍-金属氢化物电池高功率负极材料的基本要求。

发明内容：本发明的目的是提供一种镍-金属氢化物电池高功率负极合

金属材料制备方法。该方法以质量纯度为 99.9%的 La 或富 La 混合稀土, 真空冶炼去除间隙杂质后, 与市售 Mg, Ni, Al, Zn, Co 和 Mo 作为原料, 在真空电弧炉中, 充入经脱水处理的氩气后, 进行高温熔炼。

本发明在合金材料组分设计方面基于如下 3 条原则:

- (1) 氢的电子转移是其氧化反应的控制步骤;
- (2) 氢存在于晶面之间, 氢扩散通道要畅通;
- (3) 合金中存在的第二相起电化学催化作用。

高功率负极合金材料组份设计, 选择 La, 或富 La 混合稀土和 Mg, 作为能与氢生成稳定氢化物的元素; 选择 Ni, Al, Zn, Co 和 Mo 作为与氢不能生成稳定氢化物的元素, 但 Ni 对氢的氧化还原反应起催化作用; Co 可提高合金材料的循环寿命; Al, Zn 的氧化物在合金表面具有抗腐蚀作用; Mo 有利于提高交换电流密度和可形成第二相, 起电化学催化作用; Mg 的加入还可提高合金的电化学容量。该方法制备的负极合金材料, 具有在室温下 60mA/g 电流放电, 电化学容量 300mAh/g; 在 3000mA/g 以上电流放电时, 具有很高电化学容量的特点, 即使在 4200mA/g 的高电流放电时, 电化学容量仍达到 161.6mAh/g, 而作为对比的商业 AB<sub>5</sub> 型稀土合金容量只有 53.4mAh/g, 详见表 1。

本发明以市售纯度为 99.9%的 La 或富 La 混合稀土, Mg, Ni, Al, Zn, Co, 和 Mo 为原料, Mg 是以含 30%Mg 的 Mg-La 中间合金, 或 Mg-富 La 混合稀土中间合金的形式加入, 富 La 混合稀土中各稀土元素的配分为: La=75-77%, Ce=5-6%, Pr=15-16%, 稀土总量大于 99%;按如下化学式:  $La_{1-k}Mg_kNi_{3-x-y-z}Al_xMn_yZn_zCo_j$  并含 Mo300-1000ppm 配比金属, 制备成 AB<sub>3</sub> 型非化学计量比稀土合金;其中  $k=0.05\sim 0.3$ ,  $x=0.1\sim 0.3$ ,  $y=0.1\sim 0.15$ ,  $z=0.05\sim 0.08$ ,  $j=0.1\sim 0.2$ ;当真空电弧炉内真空度达到

3-0.5x10<sup>-3</sup>Pa 后, 充入经脱水处理的氩气至 0.03-1MPa, 用电弧熔炼并翻转, 保证合金成分的均匀; 合金冷却、破碎、研磨制成合金粉, 或合金在 550°C-800°C、氩气氛下热处理 5-10 小时后, 破碎、研磨制成合金粉, 取 250 目以下的合金粉为负极活性物质。按质量比 1:5 与 Ni 粉混合后, 在 10Mpa 压力下保持 2 分钟, 冷压成直径 10mm 的薄圆片, 作为负极。以烧结 NiOOH/Ni(OH)<sub>2</sub> 作正极, 用高分子无纺布做隔膜, 在 6M KOH 溶液中组成模拟电池, 在室温下利用计算机控制的 DC-5 充/放电仪进行合金材料放电容量的测定。

具体实施方式如下:

实施例 1:

在 La<sub>1-k</sub>Mg<sub>k</sub>Ni<sub>3-x-y-z-j</sub>Al<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Zn<sub>z</sub>Co<sub>j</sub>Mo 体系中, 取 k=0.05, x=0.1, y=0.05, z=0.05, j=0.1, Mo=300ppm。在真空电弧炉内真空度达到 3x10<sup>-3</sup>Pa 后, 充入经脱水处理的氩气至 0.03MPa, 用电弧熔炼并翻转多次, 以保证合金成分的均匀。合金在 550°C、氩气氛下热处理 5 小时。合金冷却后破碎、研磨制成合金粉, 取 250 目以下合金粉为负极活性物质, 测定其电化学容量。在室温环境中, 以 60mA/g 充电 5 小时, 间歇 2 分钟后放电, 以 1,500mA/g 电流放电, 放电截止电压 0.9V。电化学容量为 208.1mAh/g。

实施例 2:

其余同实施例 1。取 k=0.1, x=0.3, y=0.1, z=0.08, j=0.15, Mo=1,000ppm。在真空电弧炉内真空度达到 0.5x10<sup>-3</sup>Pa 后, 充入经脱水处理的氩气至 1MPa, 用电弧熔炼并翻转多次, 以保证合金成分的均匀。合金在 800°C、氩气氛下热处理 10 小时。以 2,100mA/g 电流放电, 放电截止电压 0.9V, 电化学容量为 187.3mAh/g。

实施例 3:

其余同实施例 1，以富 La 混合稀土代替 La；取  $k=0.2$ ,  $x=0.2$ ,  $y=0.15$ ,  $z=0.08$ ,  $j=0.15$ ,  $Mo=500\text{ppm}$ 。在真空电弧炉内真空度达到  $1.5 \times 10^{-3}\text{Pa}$  后，充入经脱水处理的氩气至  $0.05\text{MPa}$ ，用电弧熔炼并翻转多次，以保证合金成分的均匀。合金在  $600^\circ\text{C}$ 、氩气氛下热处理 7 小时。以  $3,000\text{mA/g}$  电流放电，放电截止电压  $0.9\text{V}$ 。电化学容量为  $153.7\text{mAh/g}$ 。

#### 实施例 4:

其余同实施例 1，以富 La 混合稀土代替 La；取  $k=0.3$ ,  $x=0.25$ ,  $y=0.1$ ,  $z=0.06$ ,  $j=0.15$ ,  $Mo=500\text{ppm}$ ；合金在  $650^\circ\text{C}$  氩气氛下热处理 6 小时后冷却、破碎和研磨制成合金粉，取 250 目以下合金粉为负极活性物质。以  $3,300\text{mA/g}$  电流放电，放电截止电压  $0.9\text{V}$ ，电化学容量为  $163.6\text{mAh/g}$ 。

#### 实施例 5:

其余同实施例 1，以富 La 混合稀土代替 La；取  $k=0.3$ ,  $x=0.25$ ,  $y=0.1$ ,  $z=0.06$ ,  $j=0.15$ ；以  $4,200\text{mA/g}$  电流放电，放电截止电压  $0.9\text{V}$ ，电化学容量为  $161.6\text{mAh/g}$ 。

表 1 实施例与商业  $\text{AB}_5$  型稀土合金在不同放电电流条件下的放电容量， $\text{mAh/g}$

放电电流/ $\text{mA/g}$	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	商业 $\text{AB}_5$ 型合金
1500	208.1	203.8	191.3	219.7	251	235. 6
1700	201	197.6	185	210.3	242.5	207. 8
2100	189.6	187.3	175.3	196.2	225	176. 7
2500	178.6	176	165.3	182.9	211.4	140. 2
3000	166.1	163.2	153.7	169.3	193.6	104. 4
3300	159.9	159.5	149.1	163.6	186.1	101. 2
4200	139.5	139.2	125.3	141.5	161.6	53. 4